

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3201265 A1

⑯ Aktenzeichen: P 32 01 265.9
⑯ Anmeldetag: 16. 1. 82
⑯ Offenlegungstag: 28. 7. 83

⑯ Int. Cl. 3:
C 08 L 27/06

C 08 K 5/20
C 09 D 3/74
C 09 J 3/14

DE 3201265 A1

⑯ Anmelder:
Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen, DE

⑯ Erfinder:
Burba, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 4715 Ascheberg,
DE; Goeke, Ulrich, 4670 Lünen, DE; Esper, Norbert,
4619 Bergkamen, DE

Behördeneigentum

⑯ Verfahren zum Herstellen von Überzügen und Klebeverbindung mit Polyvinylchlorid-Plastisolen mit verbesselter Haftung und Plastisole für das Verfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridpolymeraten, welche übliche Füllstoffe, Additive und Weichmacher enthalten, aufgebracht werden, worin als Haftvermittler Kondensationsprodukte Polyaminoamiden auf Basis polymerisierter Fettsäuren und einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen und Karbonsäuren bzw. deren Ester in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch, in Anteilen von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90° C auf dem Werkstoff eingearbeitet werden.

DE 3201265 A1

16-011-00

3201265

SCHERING AG

Patentansprüche

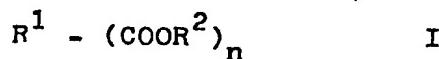
1. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive Weichmacher und Haftvermittler auf Basis von Polyaminoamiden enthalten, aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß den Plastisoln als Haftvermittler Kondensationsprodukte, hergestellt aus

5 A) Polyaminoamiden aus

- 1) polymerisierten Fettsäuren und
- 2) einem Überschuß, bezogen auf Carboxylgruppen, an

10 Polyalkylenpolyaminen und mindestens einer

B) Karbonsäure bzw. einem Karbonsäureester der allgemeinen Formel (I)



in welcher R^1 ein gegebenenfalls substituierter gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen und

25 R^2 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen und $n = 1$ oder 2 sein kann

30 in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamide gemäß A) hergestellt werden aus

5 A 1) einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymeren Fett-

säuren (X) und aus

10 2) einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen,

10

welche einen Imidazolingehalt (Y) aufweisen, in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingearbeitet

15

werden, wobei, wenn einer der Werte von X oder Y die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens 40+Z (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch 40+2Z betragen sollte.

20

3. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Karbonsäure gemäß B) in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch, eingesetzt wird.

25

4. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Karbonsäuren gemäß B) aromatische Karbonsäuren verwendet werden.

30

5. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler Umsetzungsprodukte der aus A) und B) hergestellten Kondensationsprodukte mit Ketonen oder Aldehyden verwendet werden.

35

3201265

6. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler Addukte der aus A) und B) hergestellten Kondensationsprodukte mit Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen verwendet werden.
- 5
7. Plastisole für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler die gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichneten Kondensationsprodukte verwendet werden.
- 10

Verfahren zum Herstellen von Überzügen und Klebeverbindung mit Polyvinylchlorid-Plastisolen mit verbesserter Haftung und Plastisole für das Verfahren

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verkleben von metallischen Werkstoffen bzw. zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen mit PVC-Plastisolen mit verbesserter Haftung bei Einbrenntemperaturen ab

- 5 90 °C, welche als haftverbessernde Zusätze Kondensationsprodukte aus polymerisierten Fettsäuren, Karbonsäuren und einem Überschuß, bezogen auf Karboxylgruppen der Säurekomponenten, an Polyalkylenpolyaminen enthalten.
- 10 Die Verrottungsfestigkeit von Polyvinylchlorid bzw. dessen Copolymerisaten gegen aggressive Medien ist hinlänglich bekannt und wird auf breiter Basis zum Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen, zum Verkleben an Dünblechkonstruktionen und zum Dichten an Schweißnähten, insbesondere im Automobilsektor genutzt.
- 15

Solche Überzüge werden in erster Linie in Form weichmacherhaltiger Vinylchlorid-Polymerisate (Plastisole) durch Streichen, Walzen oder Spritzen auf die Oberfläche der zu

- 20 schützenden Werkstoffe aufgebracht. In einer weitverbreiteten Form bestehen solche Überzugsmassen (Plastisole) aus einem verpastbaren Polyvinylchlorid, das sich im besonderen durch ein definiertes Quellvermögen im Weichmacher auszeichnet, aus einem Weichmacher oder Weichmachergemisch, Füllstoffen, Stabilisatoren sowie gegebenenfalls Farbpigmenten
- 25 und Polyvinylchlorid-Verarbeitungshilfsstoffen.

10.01.1968

3201265

- 5 -

Die Formulierung von weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid-Überzugsmassen, deren Herstellung sowie Anwendungstechnik ist weitgehend in: Krekeler Wick, Kunststoff-Handbuch (1963) Band II, Teil 1, S. 396 ff., beschrieben.

5

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Kriterium für die Güte solchermaßen applizierter Plastisole deren Haftung am beschriebenen Werkstoff ist. Dies trifft vor allem für Überzüge auf Metallteilen zu. Lockere Adhäsion der Schutzschicht erhöht die Gefahr des Eindringens aggressiver Medien. Im Falle der Beschichtung kann so z. B. Wasser den Überzug leicht unterwandern und das Metall korrodieren. Dies wird um so eher möglich sein, je geringer die Haftung des Schutzfilms am Metall ist.

15

Es bestand somit der Bedarf an Plastisolen, die hochfeste Verbindungen zwischen den verschiedensten, insbesondere metallischen Werkstoffen herzustellen erlauben.

20

Zur Erhöhung der Haftung dieser Überzüge wurde in der DE-OS 21 23 171 bereits vorgeschlagen, dem Plastisol ein Gemisch aus einer mehrfunktionellen organischen Säure oder deren Anhydrid und einer mehrfunktionellen organischen Base einzuarbeiten. Diese Mischung soll bereits bei Härtungstemperaturen unter 140 °C unter Salzbildung miteinander reagieren und dem Plastisol eine gute Haftung verleihen.

25

Wie aber in der DE-AS 24 02 037 Sp. 2, Z. 25 - 27 und Beispiel 4 d) dargelegt, führte die Nacharbeitung der in der DE-OS gegebenen Anweisung nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Gemäß der DE-AS 26 54 871 werden Polyaminoamide, hergestellt aus einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit erhöhtem Anteil an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren und einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen, welche einen

- 5 bestimmten Imidazolingehalt aufweisen, in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, als Haftvermittler eingesetzt.

Mit diesen Polyaminoamiden ist eine deutliche Verbesserung 10 der Haftfestigkeit zu erzielen. In geringen Konzentrationen und bei niedrigen Einbrenntemperaturen waren jedoch weitere Verbesserungen hinsichtlich Haftung, Thermostabilität und Reißdehnung des gehärteten PVC-Plastisols wünschenswert.

- 15 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Haftvermittler für PVC-Plastisole zu finden, welche auch in geringer Konzentration und bei niedriger Einbrenntemperatur hohe Haftungen der Schutzüberzüge bzw. hohe Bindefestigkeiten der Klebeverbindungen bei verbesserter Thermostabilität und Reißdehnung aufweisen.

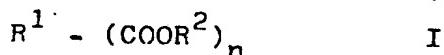
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen 25 für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteili- gem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive und Weichmacher und Haftvermittler auf Basis von Polyaminoamiden enthalten, aufgebracht werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den 30 Plastisolien als Haftvermittler Kondensationsprodukte, hergestellt aus

- A) Polyaminoamiden aus
1) polymerisierten Fettsäuren und
35 2) einem Überschuß, bezogen auf Carboxylgruppen, an Polyalkylenpolyaminen und mindestens einer

10.01.02
- 7 -

3201265

P) Karbonsäure bzw. einem Karbonsäureester der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher R^1 ein gegebenenfalls substituierter gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen und

10 R^2 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen und $n = 1$ oder 2 sein kann

15 in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamide gemäß A hergestellt werden aus

20 A 1) einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymeren Fettsäuren (X) und aus

25 2) einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen,

30 welche einen Imidazolingehalt (Y) aufweisen, in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden, wobei, wenn einer der Werte von X oder Y die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens 40+Z (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch 40+2Z betragen sollte.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Haftvermittler eingesetzten Polyaminoamide können polymerisierte Fettsäuren mit variierenden Gehalten an monomeren, dimeren, trimeren und höherpolymeren Aminen verwendet werden.

5

Der Ausdruck polymerisierte Fettsäure bezieht sich in allgemeiner Form auf polymerisierte Säuren, die aus "Fettsäuren" erhalten werden. Der Ausdruck Fettsäure umfaßt ungesättigte natürliche und synthetische einbasische aliphatische Säuren mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18 Kohlenstoffatomen. Die Fettsäuren lassen sich nach bekannten Verfahren polymerisieren.

10 Erfindungsgemäß verwendbare polymere Fettsäuren sind die handelsüblichen Produkte, welche etwa folgende Zusammensetzung haben:

monomere Säuren (Mo)	5 - 15 Gew.-%
dimere Säuren (Di)	55 - 80 Gew.-%
trimere und höherpolymerisierte Säuren (Tri)	10 - 35 Gew.-%.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt werden jedoch polymerisierte Fettsäuren mit erhöhten trimerisierten und höher polymerisierten Gehalten (X). Diese Säuren sind herstellbar durch gezielte Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus entsprechend der DE-OS 25 06 211 oder durch allgemein bekannte Destillationsverfahren aus den typischen im Handel erhältlichen Produkten und haben etwa die folgende Zusammensetzung:
20
25
30

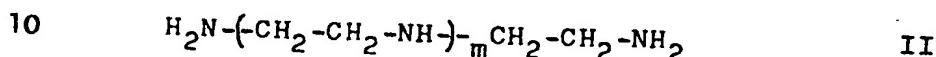
16.01.1972
- 9 -

3201265

monomere Säuren (Mo)	0 - 5 Gew.-%
dimere Säuren (Di)	10 - 25 Gew.-%
trimere und höherpoly-	
merisierte Säuren (Tri; X)	90 - 75 Gew.-%

5

Als erfindungsgemäß mitzuverwendende Polyalkylenpolyamine kommen insbesondere die zur Imidazolinbildung befähigten Amine der allgemeinen Formel II



mit $m = 1 - 5$, wie z. B. Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, die gegebenenfalls auch Anteile an anderen Aminen enthalten können (vgl. Ullmann

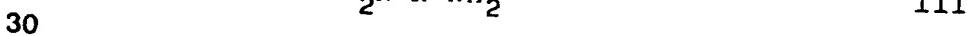
15 Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd 14, 1963, S. 74), in Betracht, wie auch die nicht zur Imidazolinbildung befähigten Polyalkylenpolyamine der allgemeinen Formel

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ mit $m = 1 - 4$ wie z. B. Dipropylentriamin, Tripropylentetramin.

20 Auch Polyalkylenpolyamine mit Äthylen- und Propylen-Brücken als Alkylenreste, die durch Cyanäthylierung der Amine und anschließende Hydrierung erhalten werden, können eingesetzt werden (z. B. N_3 -Amin, N_4 Amin; vgl. Firmenprospekt der BASF AG, 1976).

25

Erfindungsgemäß können auch andere Amine verwendet bzw. mitverwendet werden wie Amine der allgemeinen Formel (III)



in welcher R ein aliphatischer, gegebenenfalls substituierter oder durch Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, unterbrochener Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 36, insbesondere 6 - 20 und 36 Kohlenstoffatomen ist,

- wie 1,2-Diaminoäthan, 1,6-Diaminohexan, 1,9-Diaminononan,
 1,12-Diaminododekan, Dimerfettsäurediamin (hergestellt nach
 bekannten Verfahren aus dimeren Fettsäuren), die 2,2,4(4,4,2)-
 Trimethylhexamethylendiamine, 1,7-Diamino-4-oxa-heptan,
 5 1,12-Diamino-4,9-dioxa-dodekan, 1,20-Diamino-4,17-dioxa-
 eicosan
 oder cyclische bzw. alicyclische Amine, welche gegebenen-
 falls Heteroatome, insbesondere Stickstoff, enthalten wie
 z. B. 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Piperazin,
 10 Dimethylpiperazin, N-Aminoäthylpiperazin.

Der Überschuß an Aminen wird so gewählt, daß die Polyamino-
 amide Aminzahlen zwischen 200 und 450, vorzugsweise
 zwischen 300 und 400 aufweisen.

- 15 Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Karbonsäuren oder
 Karbonsäureester fallen unter die allgemeine Formel (I).



- 20 in welcher R^1 ein gegebenenfalls substituierter gesättigter
 oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder
 aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoff-
 atomen, R^2 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Koh-
 25 lenstoffatomen und $n = 1$ oder 2 sein kann.

- Als Beispiele seien genannt: Bernsteinsäure, Glutarsäure,
 Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Seba-
 zinsäure, Dekandikarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure,
 30 Terephthalsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure,
 Buttersäure, Valerionsäure, Capronsäure, Caprylsäure,
 Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure,
 Arylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Ölsäure, Linol-
 säure, Linolensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure.
 35 Phthalsäure, Isophthalsäure, Benzoësäure und insbesondere
 Terephthalsäure werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Der Anteil der Karbonsäuren beträgt 3 - 20 Gew.-%, insbesondere 7 - 15 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch.

- Die Umsetzung erfolgt in an sich bekannter Weise, in der
- 5 5 in erster Stufe ein Polyaminoamid aus den Komponenten A 1) und 2) zwischen ca. 210 °C bis 260 °C, gegebenenfalls im Vakuum, gebildet und dieses dann in zweiter Stufe mit der Komponente B) unter an sich gleichen Bedingungen umgesetzt wird.
- 10 10 Die Reaktionsbedingungen können dabei in bekannter Weise so variiert werden, daß die Endprodukte den jeweils gewünschten Imidazolingehalt (Y) aufweisen.
- 15 15 Die erfindungsgemäß bevorzugten Haftvermittler werden unter Mitverwendung eines polymerisierten Fettsäuregemisches mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren (X) hergestellt und weisen einen Imidazolingehalt von (Y) auf, wobei, wenn einer der Werte von (X) oder
- 20 20 (Y) die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens $40 + Z$ (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch $40 + 2 Z$, betragen sollte.
- 25 25 Die Gehalte an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren (X) sowie der Imidazolingehalt (Y) sind aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Komponenten vor allem für den unteren Bereich varierbar. Die erfindungsgemäß erzielbaren Effekte hängen zwar in erster Linie von Art und Menge der mitverwendeten Karbonsäuren gemäß B) ab, werden aber auch beeinflußt durch den Gehalt an tri- und höherpolymerisierten Säuren sowie deren Verhältnis zueinander, durch den Imidazolingehalt des Polyaminoamid-Polyaminoimidazolin-Gemisches sowie durch Art und Menge des verwendeten Amins oder Aminogemisches.
- 30 30
- 35 35

Bevorzugt werden Polyaminoamide aus Fettsäuren mit $\geq 40\%$ tri- und höherpolymerisierten Anteilen und einem Imidazolingehalt des Kondensationsprodukts von ebenfalls $\geq 40\%$.

5 Die obere Grenze der Gehalte an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren ist 100%; die obere Grenze des Imidazolingehaltes bei den Polyaminoimidazolinen ist der jeweils praktisch erzielbare Höchstwert des für das jeweilige Gemisch errechenbaren theoretisch möglichen Gehaltes.

10 Unterschreitet einer der Werte von X oder Y die 40%-Grenze, so sollte der Wert der anderen Komponente jedoch zur Erzielung eines deutlichen Effektes mindestens $40 + Z$, wobei Z Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist, vorzugsweise jedoch $40 + 40 + 2Z$, betragen.

Der Bereich, in dem beide Werte niedrig liegen, ist zwar weniger bevorzugt, jedoch innerhalb enger Grenzen noch möglich. So sollte, liegt einer der Werte unter 40% und der andere unter 50%, die Differenz des kleineren Wertes zu 40 nicht größer als 10 sein.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile liegen darin, daß die Plastisolmischungen praktisch unbegrenzt lagerstabil sind, keine oder nur minimale Farbänderungen nach dem Einbrennen aufweisen, eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeiten erzielbar ist, daß der auf das Substrat aufgetragene und in ungehärtetem Zustand in feuchter Atmosphäre gelagerte Film nach dem Einbrennen porenfreie (keine Bläschenbildung) Überzüge liefert, und insbesondere darin, daß diese Steigerung mit geeigneten Formulierungen auch mit geringen Haftvermittlerkonzentrationen bei Einbrenntemperaturen ab 90°C , vorzugsweise ab 110°C , erzielbar ist.

35 In der Regel kann die für die entsprechende PVC-Formulierung günstigste Einbrenntemperatur - welche von der Gelierungstemperatur der verwendeten PVC-Formulierung mitbestimmt wird - durch einige einfache Orientierungsversuche ermittelt werden.

16.01.82

3201265

- 13 -

Als zu beschichtende bzw. zu verklebende Substrate kommen alle auf diesem Gebiet üblichen Werkstoffe, insbesondere Metalle und Glas, in Betracht.

- 5 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten, oben beschriebenen Polyaminoamide/Polyaminoimidazolin-Gemische mit gebräuchlichen Ketonen wie Aceton, Methyl-äthylketon, Diäthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Diisobutylketon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Methylphenylketon oder mit Aldehyden wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd zu den entsprechenden Schiffsschen Basen und gegebenenfalls Enaminen umgesetzt werden.
- 10
- 15 Die Umsetzung erfolgt nach bekannten Verfahren, sie kann durch Säuren katalysiert mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Carbonylverbindungen selbst - anstelle des Lösungsmittels - als Schleppmittel für das abzuscheidende Reaktionswasser zu verwenden.
- 20
- 25 Gegebenenfalls können die freien Aminogruppen der obenannten Polyaminoamide/Polyaminoimidazoline auch mit im Unterschuß einzusetzenden Epoxidverbindungen adduktiv werden.
- 30
- 35 Als geeignete Epoxidverbindungen seien z. B. Epoxide, die sich von mehrwertigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, wie z. B. Diphenylopropan (Bisphenol A), Diphenyloxethan (Bisphenol F) und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (Novolaken) sowie von aromatischen Di- und Polycarbonsäuren wie z. B. den Phthalsäuren ableiten, genannt.
Die Addukte erhält man, indem man ein Äquivalent aktiven Wasserstoff der Aminverbindung mit 0,5 - 0,005, insbesondere 0,2 - 0,03 Äquivalente Epoxidsauerstoff des Polyepoxids umsetzt.

18.01.80

3201265

- 14 -

Des weiteren können die Polyaminoamide/Polyaminoimidazolin-Gemische, deren aminogruppenhaltige Epoxidaddukte sowie die aus diesen beiden Produktgruppen herstellbaren Schiffsschen Basen bzw. gegebenenfalls Enamine auch miteinander vermischt und als Haftvermittler verwendet werden.

Die in den Beispielen verwendeten Fettsäuren haben die folgende Zusammensetzung:

10 (1) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	9 %
Dimere Fettsäure	75 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	16 %

15

(2) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	1 %
Dimere Fettsäure	25 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	74 %

(3) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	1 %
Dimere Fettsäure	96 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	3 %

10-01-82

3201265

- 15 -

Herstellung der Haftvermittler für die erfindungsgemäßen
Plastisole:

Beispiele für die Kondensation

5

1. In den nachfolgenden Beispielen wurden zu dem handelsüblichen Haftvermittler EURETEK®¹ 505 (auf Basis von polymerisierter Fettsäure und einem Polyalkylenpolyamin Az 376, IA 60 %) die in der Tabelle aufgeführten Karbonsäuren gegeben und die Mischung einer Nachkondensation unterworfen, indem sie unter Stickstoff auf 210 °C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten wurde. Danach wurde innerhalb einer Stunde ein Vakuum von ca. 100 Torr angelegt und eine weitere Stunde bei 210 °C und 15 100 Torr nachkondensiert. Die Kondensationsbedingungen können dabei je nach gewünschten IA-Gehalt in bekannter Weise variiert werden.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden als 60 %ige

- 20 Mischung mit den angegebenen Weichmachern dem Plastisol zugesetzt.

2. Anstelle des EURETEK® 505 wurde das handelsübliche Polyaminoamid VERSAMID®² 140 (Az 367, IA 60 %) wie o. a.

- 25 kondensiert und eingesetzt.

3. Anstelle des EURETEK® 505 wurde ein Polyaminoamid gemäß der DE-AS 26 54 871 aus

- 800 g polymerer Fettsäure (1) und 200 g polymerer Fett-30 säure (2) und 534 g TETA³ hergestellt (Az 387, IA 78 %) und wie o. a. kondensiert und eingesetzt.

4. Wie Beispiel 3. mit dem Unterschied, daß als polymerisierte Fettsäure die Fettsäure (3) eingesetzt wurde.

100-01-02

3201265

- 16 -

2 VERSAMID® = eingetragenes Warenzeichen der
Henkel Corp.

1 EURETEK® = eingetragenes Warenzeichen der
5 Schering AG

3 TETA = Triäthylentetramin

16-01-82

3201265

- 17 -

Herstellung der Plastisole

Zu einem Plastisol, bestehend aus

- 5 45 Gewichtsteilen eines verpastbaren Polyvinylchlorids
 mit K-Wert 70
 55 Gewichtsteilen Phthalsäure-di-2-äthylhexylester,
 100 Gewichtsteilen eines Füllstoffgemisches aus 50 % Kreide
 und 50 Bariumsulfat
10 1,5 Gewichtsteile Di-iso-butyl-zinn-isoctylthioglycol-
 säureester

werden 1 Gew.-% der genannten Haftvermittler oder beliebige
Abmischungen dieser Produkte untereinander, bezogen auf

- 15 die Gesamtmasse,
 zugesetzt.

Die Haftvermittler können aber auch anderen üblichen
Plastisolformulierungen als oben angegeben, zugesetzt.

- 20 werden, um die erfundungsgemäßen selbsthaftenden Plasti-
 sole zu erhalten.

Die mit den erfundungsgemäßen Plastisolen erzielbaren Bind-
festigkeiten von Verklebungen wurden in Anlehnung an
25 DIN 53 283 durch Messung der Zugscherfestigkeit bestimmt.

Dazu wurden Bonderbleche, Type 901 der Fa. Metallgesell-
schaft, Frankfurt, als Fügeteile verwendet. Maße der Füge-
teile: 2,5 cm x 10,5 cm x 0,15 cm (Breite x Länge x Dicke).

- 30 Die Schichtdicke des Plastisols in der Klebfuge wurde mit-
 tels Distanzstücke auf 2 mm eingestellt.

- 35 Die Fügeteile wurden bei 160 °C 30 Minuten lang erhitzt
 und dabei 15 mm überlappend verklebt. Es wurden die folgen-
 den Zugscherfestigkeiten erhalten:

Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel	Zusammensetzung	Herstellungsart nach Beispiel	Kennzahlen			Rindefestigkeit bei 60 %K in kp/cm ²
			AZ	IA	K	
1	EURETEK® 505 + 5 % Phthal-säure	1	337	53		22,8
2	" " "	1	338	65		22,0
3	EURETEK® 505 + 5 % Dimethyl-terephthalat	1	385	60		24,4
4	EURETEK® 505 + 10 % Dimethylterephthalat	1	286			26,5
5	EURETEK® 505 + 5 % Isophthal-säure	1	345	67		23,9
6	" " 10 % "	1	296	61		24,4
7	EURETEK® 505 + 5 % Benzoe-säure	1	348			21,4
8	EURETEK® 505 + 5 % Azelain-säure	1	313			23,2
9	VERSAMIDE® 140 + 5 % Dimethylterephthalat	2	343	67		17,8
10	VERSAMIDE® 140 + 5 % Isophthalsäure	2	346	60		16,6
11	VERSAMIDE® 140 + 5 % Azela-insäure	2	345	72		17,9
12	Polyaminoamid gemäß DE-AS 26 54 871	3	343			21,9
13	Handelsübliches Polyamino-amid + 5 % Dimethylterephthalat	4	338			17,8

1 DOP = Diobtylephthalat

2 BZA = Benzylalkohol

Vergleichsbeispiele ohne Co-Karbonsäuren

Beispiel	Zusammensetzung	Herstellung nach Beispiel	Kennzahlen AZ IA %	Bindfestigkeit kp/cm ²	60 %ig in
1	EURETEK® 505	-	376 60	16,2	DOP ¹
2	VERSAMID® 140	-	367 60	15,5	DOP/RZA ² 9:1
3	Polyaminoamid gemäß DE-AS 26 54 871	3	387 78	17,4	DOP/BZA 9:1
4	Handelsübliches Polyamino-amid	4	398 70	7,2	DOP/BZA 9:1

1) DOP = Dioktylphthalat

2) RZA = Benzylalkohol

3201265

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.